

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-212433
(43)Date of publication of application : 18.09.1991

(51)Int. Cl. C08J 5/12
B32B 15/08
// C08L 67:00

(21)Application number : 02-006342 (71)Applicant : TOYO KOHAN CO LTD
(22)Date of filing : 17.01.1990 (72)Inventor : TANAKA ATSUO
HANABUSA AKIHIRO
KOJO HARUNORI
INUI TSUNEO

(54) PRODUCTION OF METAL PLATE COATED WITH POLYESTER RESIN HAVING EXCELLENT HEAT RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject metal plate having excellent working corrosion resistance, etc., by heating a metal plate containing hydrated chromium oxide at a specific temperature and applying a specific biaxially oriented polyester film to a surface of the metal plate using a laminated rubber roll heated at a specific temperature.

CONSTITUTION: The object metal plate can be produced by heating (A) a polyester film having a thickness of 5-50 μ m, a crystal melting temperature of 200-250° C, a density of 1.3500-1.4100 and a plane orientation coefficient of 0.050-0.1600 and containing ethylene terephthalate unit accounting for 75-99% of the ester recurring units at a temperature between T_m-50° C and T_m (T_m is crystal melting temperature) and laminating the film A to (B) one or both surfaces of a metal plate (e.g. steel plate) surface-treated preferably with 10-150mg/m² of metallic chromium as the lower layer and 5-30mg/m² of hydrated chromium oxide, etc., as the upper layer using (C) a lamination roll heated at a temperature between T_m-150° C and T_m-10° C.

LEGAL STATUS ²

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-212433

⑤ Int.Cl.⁵

C 08 J 5/12
B 32 B 15/08
// C 08 L 67:00

識別記号

CFD
1 0 4

庁内整理番号

8517-4F
7148-4F

⑬ 公開 平成3年(1991)9月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 耐熱性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板の製造方法

⑯ 特 願 平2-6342

⑰ 出 願 平2(1990)1月17日

⑱ 発 明 者	田 中 厚 夫	山口県徳山市江の宮町5番2号
⑱ 発 明 者	英 哲 広	山口県徳山市西金剛山1022番地の6
⑱ 発 明 者	古 城 治 則	山口県熊毛郡熊毛町大字呼坂418番地の54
⑱ 発 明 者	乾 恒 夫	山口県徳山市西北山7417番地
⑲ 出 願 人	東洋鋼板株式会社	東京都千代田区霞が関1丁目4番3号
⑳ 代 理 人	弁理士 小林 正	

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板の製造方法

2. 特許請求の範囲

結晶融解温度が200～250℃、密度が1.3500～1.4100、面配向係数が0.050～0.1600である二軸配向ポリエステルフィルムを、(結晶融解温度-50)℃～結晶融解温度の範囲内に加熱された、少なくともクロム水和酸化物を有した金属板の片面あるいは両面に(結晶融解温度-150)℃～(結晶融解温度-10)℃の範囲内に加熱されたラミネートゴムロールを用いてラミネートすることを特徴とする耐熱性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐熱性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板の製造方法に関するものであり、より詳細には、特定の表面処理層を有した金属板の片面ある

いは両面に、特定のポリエステルフィルムを、ポリエステルフィルムの結晶融解温度以下の温度でラミネートすることを特徴とした耐熱性に優れたポリエステル樹脂被覆金属板の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、製缶工業においては、ぶりき、電解クロム酸処理鋼板、アルミニウムなどの金属板に一回あるいは複数回の塗装を行っていた。このように複数回の塗装を行うことは、焼付工程が煩雑であるばかりでなく、多大な焼付時間を必要としていた。これらの欠点を解決するために熱可塑性樹脂フィルムを金属板に積層しようとする試みがなされてきた。一例としては、ポリエステルフィルムを接着剤を用いることなく金属板にラミネートしたもの(特公昭60-47103、特開昭61-149340)、ポリエステルフィルムを特定の接着剤を用いて金属板にラミネートしたもの(特公昭63-13829、特開昭61-149341)などが開示されている。

また、製缶分野以外でも、ポリエステルフィルムを接着剤を用いることなく金属物品に加熱圧着

させる方法（特公昭59-46786）が開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、特公昭60-47103および特開昭149340に開示されている接着剤を用いることなくポリエステルフィルムを金属板にラミネートする方法はポリエステルフィルムの融点以上に加熱された金属板にラミネートすることを必須要件としており、金属板の界面近傍には、無定形ポリエステル層が生成し、該ポリエステル層が金属板との密着性を向上させている点に特徴がある。

かかるポリエステル樹脂被覆金属板は、優れた加工密着性、加工耐食性を示すが、100～135℃の高温レトルト条件下で殺菌処理が必要な用途に供した場合、生成した無定形ポリエステル層が結晶化して乳白色になりやすい。

特に、この乳白化現象は、レトルト処理中に起こりやすく、水蒸気が均一に該ポリエステル被覆金属板にあたらないと、斑点状の白濁化現象が生じ（以下レトルトブラッシング現象という）外観を

ポリエステルフィルムを、特定の表面処理層を有した金属板に連続的に高速でラミネートしたものであり、本発明の方法で得られポリエステル樹脂被覆金属板は、加工密着性、加工耐食性に優れるばかりでなく、高温の水蒸気下で殺菌を必要とする食缶あるいは飲料缶の蓋材、胴材として広く適用できるものである。

以下、本発明の内容について詳細に説明する。

まず、ポリエステルフィルムとしては、少なくともエステル反復単位の75～99%がエチレンテレフタレート単位からなり、残りの1～25%のエステル反復単位は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸、ジフェニルカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、無水トリメット酸の1種あるいは2種以上の酸成分と、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサレンジオール、プロピレングリコール、ポリラトラメチレングリコール、ト

著しく損わす欠点を有していた。

また、特公昭59-46786に開示されている配向ポリエステルフィルムを（ガラス転移温度+80）℃～融点未満の温度領域内で金属物品に接着させた積層物は、T-ピール法などではわずかな接着力を示すが、厳しい加工特性が要求される本発明の缶用素材としては実用に供し得ない。

特開昭61-20736、特開昭61-149341に開示されたポリエステルフィルムを特定の接着剤を用いて金属板にラミネートする方法は、該ポリエステルフィルムの融点以下でラミネートするため、金属板近傍のポリエステルは無定形ポリエステル層になりにくい。従って、レトルト処理を施してもレトルトブラッシング現象は起こらないが、特定の接着剤をあらかじめポリエステルフィルム上に塗布する工程が煩雑であるばかりでなくコストアップとなる。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記の問題点を解決すべく種々検討した結果、金属板の片面あるいは両面に、特定の

リメチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサレンジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの1種あるいは2種以上の飽和多価アルコールが使用される。

かかるポリエステル樹脂は、公知の押出機によりフィルム成型され、フィルム成型後、縦、横二方向に延伸した後、熱固定工程を経ることによりバリアー性の優れたポリエステルフィルムを得ることができる。

ポリエステルフィルムの厚みとしては、特に制限するものではないが5～50μmの範囲内が好ましい。

厚みが5μm以下になると、ラミネート作業性が著しく低下するとともに、十分な加工耐食性が得られず、一方、50μm以上になると製缶分野で広く使用されているエポキシ系塗料などと比較して経済的でない。

かかるポリエステルフィルムの結晶融解温度は200～250℃の範囲内が好ましい。

ここでいう結晶融解温度とは、示差走査熱量計(SS10、セイコー電子工業製)により、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で昇温した時、吸熱ピークが認められるが、その吸熱ピークの最大ピーク深さを示す温度をいう。

ポリエステルフィルムの結晶融解温度が 250°C 以上になると、金属板にラミネートする際、加工密着性、加工耐食性を考慮した場合、結晶融解温度よりかなり高温でラミネートする必要がある、その結果、金属板近傍には無定形ポリエステル層が多量生成し、前述のレトルトブラッシング性が大幅に低下する。

一方、結晶融解温度が 200°C 以下になると、ポリエステルフィルム自体のラミネート性が著しく低下し、特に $10\mu\text{m}$ 以下の薄膜ポリエステルフィルムを高速でラミネートすることは非常に難しくなる。

つぎに、ポリエステルの密度も本発明を完成させる上での重要な因子で、密度として $1.3500\sim 1.4100$ の範囲内にあることが好ましい。

面配向係数が 0.1600 以上になるとポリエステルフィルムは剛直となり加工性が低下してくるとともに該ポリエステルフィルムを結晶融解温度以下でラミネートすることは非常に難しくなる。また、面配向係数が 0.050 以下となると分子間の配向度が低下してくるため、後加熱処理や熱水処理を施した場合、容易に球晶を作りやすくなり外観、加工性とも大幅に低下する傾向がある。

また、面配向係数が 0.050 以下となるとポリエステルフィルムは経時により脆化しやすい傾向にあり、特性が不安定となり好ましくない。

かかるポリエステルフィルムは、美観性を向上させるために顔料、染料などの着色剤の添加、滑り性を付与させるために無機滑剤の添加、帯電防止剤などを添加配合しても差支えない。

つぎに、本発明に用いられる金属板としては、シート状およびコイル状の鋼板、鋼箔およびアルミニウム板などの金属板に表面処理を施したものがあげられるが、本発明を達成させる為には金属板の表面処理皮膜の質および量は大変重要であ

密度が 1.3500 以下になった場合、ポリエステルフィルム中には、非晶部分が多くなり、金属板にラミネートした後で、製缶工程で種々の乾式の熱工程を経た場合、あるいは、レトルト処理のような湿式の熱処理をうけた場合、非晶部分が粗大球晶化し、白化現象のような外観不良、あるいは、加工密着性、加工耐食性などが著しく低下してくる。

一方、密度が 1.4100 のような高密度ポリエステルの場合は、フィルム中に非晶部分が極端に少なくなり、該ポリエステルフィルムの結晶融解温度以下で金属板にラミネートすることは事実上困難となる。

つぎに、ポリエステルの配向性もポリエステルフィルムの加工密着性、加工耐食性、レトルトブラッシング性を考慮した場合、重要な因子である。すなわち、面配向係数として、 $0.050\sim 0.1600$ の範囲内にあることが重要である。

ここでいう面配向係数は、屈折計により求められ(縦方向屈折率+横方向屈折率) $\div 2$ -厚み方向屈折率で定義するものとする。

る。

特に、下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物の2層構造を有する電解クロム酸処理鋼板あるいは、錫めっき鋼板、ニッケルめっき鋼板、あるいはアルミニウム板にクロム水和酸化物あるいは上層がクロム水和酸化物、下層が金属クロム層からなる表面処理を施したものが前述のポリエステルフィルムとの接着性に対して優れている。金属クロム量としては $10\sim 150\text{mg}/\text{m}^2$ 、クロム水和酸化物量としては $5\sim 30\text{mg}/\text{m}^2$ 、Sn量としては $0.1\sim 5.6\text{g}/\text{m}^2$ 、Ni量としては $0.05\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ の範囲にある表面処理皮膜は特に前述のポリエステルフィルムとの接着性に優れ、缶用素材として要求される厳しい深絞り加工などを施しても充分追従可能な加工密着力を有する。

つぎに、かかるポリエステルフィルムを金属板にラミネートする際のラミネートゴムロールの温度および金属板の温度は重要で、ラミネートゴムロールの温度およびラミネートする時の金属板の温度が所定の温度範囲内に入っていて初めて本発

明は達成できるものである。

ラミネートゴムロールの温度としては、(結晶融解温度-150)℃～(結晶融解温度-10)℃の範囲内が好ましい。ラミネートゴムロールの温度が、(結晶融解温度-150)℃以下になると、後述の金属板の温度領域ではポリエステルフィルムは安定してラミネートできず、気泡などが入りやすくなり、ラミネート後のポリエステルフィルムの接着力も殆どなく実用性に乏しい。また、ラミネートゴムロールの温度が(結晶融解温度-150)℃以下であっても金属板の温度を該ポリエステルフィルムの結晶融解温度以上の高温にすれば、ラミネート可能でポリエステルフィルムの接着力は強固なものとなるが、金属板の温度が高温になればなる程、金属板近傍のポリエステルフィルム層は無定形化し、その結果、後加熱処理、後熱水処理を施した場合、無定形ポリエステル層の結晶化により、加工密着性、外観は著しく低下してくる。

一方、ラミネートゴムロールの温度が(結晶融解温度+10)℃以上になるとポリエステルフィル

ムの結晶融解温度領域に近づくため、ラミネートゴムロールにポリエステルフィルムが軟化接着しやすくなり作業性が大幅に低下する。ラミネートゴムロールのゴムの材質については、特に制限するものではないが、熱伝導性、耐熱性に優れたシリコンゴムロール、ふっ素ゴムロールなどが好ましい。

つぎにラミネートされる直前の金属板の温度としては、(結晶融解温度-50)℃～結晶融解温度の範囲内であることが好ましい。

金属板の温度が(結晶融解温度-50)℃以下になると、該ポリエステルフィルムはラミネートゴムロールの表面の温度を如何に調整したとしても、金属板に強固に接着し得ない。一方、金属板の温度が結晶融解温度以上になると、前述したように、金属板の表面近傍のポリエステルフィルム層の一部は無定形ポリエステル層となり製缶工程での種々の後加熱工程を経た場合、あるいは、レトルト処理などの熱水処理工程を経た場合、加工密着力や加工耐食性が低下したり、また無定形ポリエス

テル層の熱による結晶化により、白濁化が生じ外観不良となる。

ラミネート後の冷却は、急冷、徐冷いずれのプロセスを経ても差し支えない。

特開昭61-149340にみられる高温ラミネートによる無定形ポリエステル層が多量に生成するプロセスにおいては、無定形ポリエステル層の熱結晶化防止のためにラミネート後、急冷するプロセスが必要であるが、本発明のように無定形ポリエステル層の生成が非常に少ない場合は、ラミネート後、熱結晶化防止のための急冷プロセスは必ずしも必要でない。

つぎに、金属板を加熱する方法としては、公知の熱風循環伝熱方式、抵抗加熱方式、誘導加熱方式、ヒートロール伝熱方式などがあげられ特に制限するものではないが、設備費、設備の簡素化を考慮した場合ヒートロール伝熱方式が好ましい。

〔実施例〕

以下、実施例にて詳細に説明する。

実施例 1

板厚0.21mmの冷延鋼板を70g/lの水酸化ナトリウム溶液中で電解脱脂し、100g/lの硫酸溶液で酸洗し、水洗した後、無水クロム酸60g/l、フッ化ナトリウム3g/lの溶液中で、電流密度20A/dm²、電解液温度50℃の条件下で陰極電解処理を行い、ただちに80℃の温水を用いて湯洗し乾燥した。このように処理された幅300mmの帯状電解クロム酸処理鋼板の両面につぎに示すポリエステルフィルムを、つぎに示す条件で連続的にラミネートした。

二軸配向ポリエステルフィルム 12μm

(エチレングリコールとテレフタル酸/イソフタル酸の重縮合体)

結晶融解温度 229℃

密度 1.3869

面配向係数 0.1011

ラミネート直前の鋼板の温度 225℃

ラミネートロール 表面温度が170℃にコントロールされたシリコンロール

実施例 2

実施例 1 と同様の電解クロム酸処理鋼板の両面につきに示す条件で連続的にラミネートした。

二軸配向ポリエステルフィルム 15 μm

(エチレングリコールとテレフタル酸／アゼライン酸の重縮合体)

結晶融解温度 240 $^{\circ}\text{C}$

密度 1.3991

面配向係数 0.1510

ラミネート直前の鋼板の温度 210 $^{\circ}\text{C}$

ラミネートロール 表面温度が170 $^{\circ}\text{C}$ にコントロールされたシリコンロール

実施例 3

実施例 1 と同様の冷延鋼板を、実施例 1 と同様の前処理を施した後、硫酸錫80 g / ℓ 、フェノールスルホン酸（60%水溶液）60 g / ℓ 、エトキシ化 α -ナフトールスルホン酸5 g / ℓ の電解液を用い、電流密度15 A / dm^2 、電解液温度40 $^{\circ}\text{C}$ の条件で錫めっきを施した後、リフロー処理を施

40 g / ℓ 、硫酸ニッケル（6水塩）250 g / ℓ 、ホウ酸40 g / ℓ からなるワット浴を用いて電流密度10 A / dm^2 、浴温45 $^{\circ}\text{C}$ の条件で0.6 g / m^2 のニッケルめっきを施し、水洗後、重クロム酸ソーダ30 g / ℓ の溶液中で、電流密度10 A / dm^2 、電解液温度45 $^{\circ}\text{C}$ の条件でクロメート処理を施し、水洗し、乾燥した。

得られた幅300mmの帯状ニッケルめっき鋼板の両面に、つぎに示すポリエステルフィルムをつぎに示す条件で連続的にラミネートした。

二軸配向ポリエステルフィルム 16 μm

(エチレングリコールとテレフタル酸／イソフタル酸の重縮合体)

結晶融解温度 211 $^{\circ}\text{C}$

密度 1.3721

面配向係数 0.0668

ラミネート直前の鋼板の温度 178 $^{\circ}\text{C}$

ラミネートロール 表面温度が105 $^{\circ}\text{C}$ にコントロールされたシリコンロール

し、水洗し、ひき続き無水クロム酸30 g / ℓ 、硫酸0.3 g / ℓ の電解液を用いて電流密度40 A / dm^2 電解液温度50 $^{\circ}\text{C}$ の条件下でクロム酸処理を施し、水洗し、乾燥した。

得られた幅300mmの帯状錫めっき鋼板の両面に、つぎに示すポリエステルフィルムを、つぎに示す条件で連続的にラミネートした。

二軸配向ポリエステルフィルム 16 μm

(エチレングリコールとテレフタル酸／セバチン酸の重縮合体)

結晶融解温度 220 $^{\circ}\text{C}$

密度 1.3854

面配向係数 0.1008

ラミネート直前の鋼板の温度 195 $^{\circ}\text{C}$

ラミネートロール 表面温度が150 $^{\circ}\text{C}$ にコントロールされたシリコンロール

実施例 4

実施例 1 と同様の冷延鋼板を、実施例 1 と同様の前処理を施した後、塩化ニッケル（6水塩）

比較例 1

脱脂、酸洗のみをすませた実施例 1 と同様の鋼板を用いて、ポリエステルフィルムを除いて、他の条件は実施例 1 と同様の条件で連続的にラミネートした。

二軸配向ポリエステルフィルム 12 μm

(エチレングリコールとテレフタル酸の重縮合体)

結晶融解温度 258 $^{\circ}\text{C}$

密度 1.4041

面配向係数 0.1670

比較例 2

実施例 1 と同様の鋼板およびポリエステルフィルムを用いて、ラミネート条件は下記に示す条件で鋼板の両面にポリエステルフィルムをラミネートした。

ラミネート直前の鋼板の温度 242 $^{\circ}\text{C}$

ラミネートロール 表面温度が180 $^{\circ}\text{C}$ にコントロールされたシリコンロール

比較例 3

実施例 4 と同様の鋼板およびポリエステルフィルムを用いて、ラミネート条件は下記に示す条件の鋼板の両面にポリエステルフィルムをラミネートした。

ラミネート直前の鋼板の温度 260℃

ラミネートロール 表面温度が 55℃ にコントロールされたシリコンロール

得られたポリエステル樹脂被覆金属板は、つぎに示す試験法で評価し、その結果を第 1 表に示した。

(1) 金属板のめっき量測定

蛍光 X 線法でめっき量、皮膜量を測定した。

(2) ポリエステル樹脂被覆金属板の加工密着力

ポリエステル樹脂被覆金属板を直径 96mm の円板に打ち抜き、絞り比 2.36 の円筒状のカップ絞りを施した後、カップの内、外面のポリエステルフィルムの剥離を、カップの端面よりの剥離長さで表わした。

(3) ポリエステル樹脂被覆金属板の耐熱水性

ポリエステル樹脂被覆金属板 120℃ のレトルト条件下で 1 時間熱水処理を施し、ポリエステル樹脂被覆金属板の外観変化を目視で評価した。

(4) ポリエステル樹脂被覆金属板の耐熱性

ポリエステル樹脂被覆金属板を 200℃ の雰囲気中で 10 分間焼きつけた後、ポリエステル樹脂被覆金属板の外観変化を目視で評価した。

〔発明の効果〕

かくして得られた片面あるいは両面にポリエステルフィルムをラミネートした金属板は、加工耐食性、耐熱性、耐熱水性に優れるため、塗装、印刷等が施される絞り缶あるいは絞りしごき缶、イーザーオープン蓋あるいは缶底蓋、王冠、キャップ類などの容器用素材として広く適用できる。

特許出願人 東洋鋼板株式会社
代理人 小林 正

第 1 表 本発明実施例の特性

金 属 板	基 板	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1		比較例2		比較例3	
		鋼板	銅板	鋼板	銅板	鋼板	銅板	鋼板	銅板	鋼板	銅板	鋼板	銅板	鋼板	銅板
皮 膜 厚 度 (μm)	皮 膜 厚 度 (μm)	※1 Cr ⁺ 0.140 ※1 Cr ⁺ 0.015 ※1 Cr ⁺ 0.015	Cr ⁺ 0.140 Cr ⁺ 0.015 Cr ⁺ 0.015	Cr ⁺ 0.140 Cr ⁺ 0.015 Sn 0.150	Ni Cr ⁺ 0.005	Cr ⁺ 0.120 Cr ⁺ 0.015 Sn 0.150	Cr ⁺ 0.015 Cr ⁺ 0.005	Ni Cr ⁺ 0.005	Cr ⁺ 0.140 Cr ⁺ 0.015	—	—	Cr ⁺ 0.140 Cr ⁺ 0.015	Ni Cr ⁺ 0.005	Ni Cr ⁺ 0.005	0.6 0.005
厚み(μm)	12	15	16	16	211	211	258	12	12	12	12	229	229	211	211
結晶融解 温度(℃)	229	240	220	220	1.3654	1.3721	1.4041	1.3659	1.3721	1.4041	1.3659	1.3721	1.3721	1.3721	1.3721
密 度	1.3659	1.3991	1.3654	1.3654	1.3654	1.3721	1.4041	1.3659	1.3721	1.4041	1.3659	1.3721	1.3721	1.3721	1.3721
面配向係数	0.1011	0.1510	0.1008	0.0668	0.1670	0.1011	0.0668	0.1670	0.1011	0.0668	0.1670	0.1011	0.0668	0.0668	0.0668
加工密着力		割離なし	割離なし	外面のポリ エステルフ ィルムのみ 1~2mm割離	外面のポリ エステルフ ィルムのみ 1~2mm割離	割離なし	割離なし	内、外面の ポリエステ ルフィルム 全面割離	割離なし	割離なし	割離なし	割離なし	割離なし	割離なし	割離なし
耐熱水性		変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	白い斑点状 のモンモン 発生	白い斑点状 のモンモン 発生	全面白濁化し一 部ポリエステル フィルム亀裂	全面白濁化し一 部ポリエステル フィルム亀裂
耐熱性		変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	全面白濁	全面白濁	全面著しい 白濁	全面著しい 白濁

注 表 1 Cr⁺ は金属クロムを、Cr⁺ はクロム水和酸化物中のクロムを示す。